
Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi
Seri: A, Sayı: 2, Yıl: 2003, ISSN: 1302-7085, Sayfa: 83-100

KRAFT HAMURUNDAN KALINTI LİGNİNİN İZOLE EDİLMESİ VE YAPISI

Birol Uner

S.D.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası A.B.D. Isparta
E mail: buner@orman.sdu.edu.tr

ÖZET

Kağıt hamuru hazırlama ve ağartma işleminde amaç polisakkaritleri zarar vermeden lignini uzaklaştırmaktır. Kalıntı ligninin analizi ligninin reaksiyona girmeyen kısmı hakkında çok değerli bilgiler vermektedir. Kalıntı ligninin özelliklerini ve yapısını açıklayabilmek kağıt hamuru hazırlama tekniği ve ağartma işlemlerini modifiye edebilmek için önemlidir. Kalıntı ligninin yapısını açıklamak için iki değişik izole etme methodu geliştirilmiştir. Bu izole edilen lignin örnekleri değişik analitik metotlar ile analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lignin, Guayasil Birimi, Siringil Birimi, Kalıntı Lignin, Fenolik Hidroksil Gruplar, Öğütülmüş Odun Lignini, Beta-O-4 Yapısı.

ISOLATION AND STRUCTURE OF RESIDUAL LIGNIN FROM KRAFT PULP

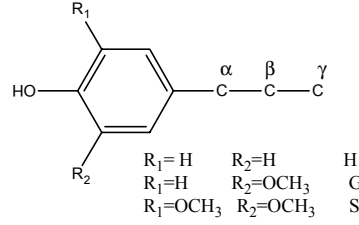
ABSTRACT

In pulping and bleaching, the purpose is to remove lignin without damaging polysaccharides. It is very important to elucidate the characteristic and structures of residual lignin in order to modify pulping and bleaching process. Analysis of residual lignin gives valuable information about unreactive part of the lignin. In order to clarify the structure of residual lignin, two different isolation methods were developed. These lignin samples were investigated with different analytical techniques.

Keywords: Lignin, Guaiacyl Unit, Syringyl Unit, Residual Lignin, Phenolic Hydroxyl Group, Milled Wood Lignin, Beta-O-4 Structure.

1. Giriş

Lignin selulozdan sonra yeryüzünde bitkiler üzerinde en fazla bulunan doğal amorf polimerdir (Dence, Lin, 1992). Kimyasal yapısı bitkinin türüne ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak değişir ve yapısını fenilpropane ünitesi oluşturur. İğne yapraklı ağaçlarda guayasil ünitesi, yapraklı ağaçlar ve otsu bitkiler syringil ünitesi bulunmaktadır (Sekil 1). Kağıt hamuru üretimi sırasında ligninin uzaklaştırılması gerekmektedir.



Şekil 1. Fenilpropan ünitesi. H: Hidroksifenil ünitesi G: Guayasil ünitesi S: Siringil ünitesi.

Kraft yöntemi en fazla kullanılan kağıt hamuru üretim metodudur. Ancak, önemli bir sorunu üretilen kağıt hamurunda fazla miktarda lignin kalmasıdır. Yaklaşık toplam ligninin %90 ı çözüldükten sonra geri kalan ligninin çözülmesi azalmakta ve kağıt hamurunda kalmaktadır (Gellerstedt, Lindfors, 1984). Kağıt hamurunda kalan bu lignine artık lignin yada kalıntı lignin denmektedir. Kalıntı lignin pişirme süresini uzatarak yada ağartma yöntemi ile uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Ağartma yada pişirme süresi uzatıldığında ürün miktarı azalmakta ve selüloz liflerinin zarar görmesine yol açmaktadır. Kağıt hamuru fiziksel özellikleri zayıflamaktadır.

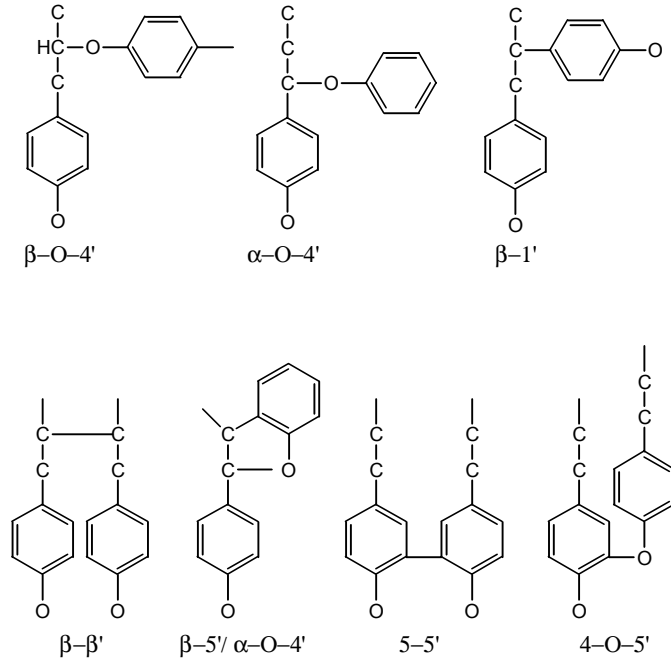
1970 lerin sonu ile 1980 li yıllarda kraft kağıt hamuru üzerine yapılan çalışmalarda fiziksel özelliklerinden ödün vermeden lignin miktarını kağıt hamurundan azaltmak için dört değişik yöntem geliştirilmiştir (Froass vd, 1996). Bunlar sırası ile:

1. Alkali miktarını ön pişirme süresi içinde sabit tutmak,
2. Büyük miktarda ligninin uzaklaştırıldığı bölümde hidrosulfur miktarını yüksek tutmak,
3. Çözülen lignin miktarını ve sodyum iyonu konsantrasyonunu pişirmenin sonuna doğru düşük tutmak,
4. Düşük pişirme sıcaklığı kullanmak.

Son on-onbeş yıl içinde kraft kağıt hamurunda kalan lignin yapısını (kalıntı lignin) ve lifdeki özelliklerini bulmak için 2 değişik metot kullanılmıştır. Kalıntı lignin yapısı kimyasal reaksiyona sokularak araştırılmıştır (Gellerstedt, Lindfors, 1984). Kalıntı lignin asidik dioksan-su çözeltisi içinde çözündürülerek yapısı hakkında bilgi toplanmıştır (Gellerstedt vd, 1984, 1999). Enzimatik hidroliz metodu kullanılarak polisakkaritler kağıt hamurundan uzaklaştırılmış geriye konsantre bir şekilde kalıntı lignin kalarak yapısı ve molekul ağırlığı hakkında bilgi elde edilmiştir (Jiang vd 1987, Hortling vd., 1990).

2. LİGNİN

Ligninin genel yapısı koniferil, sinapil ve kumaril alkollerinin dehidrojenativ polimerleşmesi ile açıklanabilir (Higuchi, 1998). Ligninin kompleks yapısı ve değişik yapıdaki bağların oluşumu bu monomerlerin fenoksi radikallerinin değişik şekillerde eşleşmesiyle meydana gelir. Bu radikallerin birbiriyle eşleşmesinden oluşan dimerler ve aralarındaki bağlar Şekil 2 de görülmektedir. *Picea abies* ve *Betula verrucosa* türlerinde görülen monomerler arası bağlar ve bunların oranları Tablo'1 de verilmiştir. Oluşan bu dimerler tekrar oksitlenerek radikalleri oluşturur ve radikaller monomerlerle eşleştiğinde daha büyük bir molekül meydana getirirler. Bu proses devam edip kompleks lignin yapısını oluşturur.



Şekil 2. *Gymnospermae* ve *angiospermae* Lignininde Bulunan Monomerler Arası Bağlar.

İğne yapraklı ağaç lignini yada guayasil lignini yaklaşık olarak %20-25 oranında C₅ karbon-karbon bağları meydana getirmekte bu oran yapraklı ağaçlarda yada siringil-guayasil lignininde sadece %10 a ulaşmaktadır. Bu oran iğne yapraklı ağaçların daha uzun pişirme süresine yol açmakta ve daha fazla kimyasal madde tüketimine neden olmaktadır.

Çizelge 1. Ladin (*Picea Abies*) ve Huş (*Betula Verricosa*) Odunlarında Her 100 Monomerik Lignin C₆- C₃ Ünitesinde Görülen Bağ Oranları.

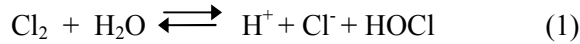
Bağlanma Şekli	β-O-4	α-O-4	β-5	β-1	5-5	4-O-5	β-β
<i>Picea abies</i>	48	6-8	9-12	7	9.5-11	3.5-4	2
<i>Betula verricosa</i>	60	6-8	6	7	4.5	6.5	3

Kraft kağıt hamuru hazırlama sırasında meydana gelen lignin reaksiyonları iki grupta toplanabilir (Jianer vd. 1987): 1. Degradasyon reaksiyonları 2. Kondenzasyon reaksiyonları.

Ligninin fraksiyonlara ayrılması ve çözülerek pişirme çözeltisine geçmesi degradasyon reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Alkali şartlarda bu reaksiyonda alfa (α) ve beta (β) eter bağları koparılmakta ayrıca metoksil gurubu benzen halkasından ayrılmaktadır. İkinci reaksiyonda ise lignin fraksiyonları tekrar eşleşerek molekül ağırlığını artırmaktadır. Kraft prosesi sonucu lignin büyük ölçüde degradasyona uğramakta ve küçük parçalara ayrılmaktadır. Kalıntı ligninin analizi sonucu fenoksi hidroksil guruplarının arttığı ve alifatik hidroksil guruplarının ise azaldığı gözlenmektedir. Bunların yanında kateşol ve stilben tipi moleküller oluşmakta ve karboksil asit miktarı artmakta, kumaran, benzil alkol ve benzil eterler azalmaktadır.

Ön ağartma sırasında lignin klor ile beraber üç değişik şekilde reaksiyona girebilir. Substitusyon, oksidasyon, ve yan grupta bulunan çift bağlara ekleme şeklinde. Klorla ağartmada kalıntı lignin büyük miktarda degrade edilir ve bu prosesi takip eden alkali ekstrasyonunda daha kolay çözülerek uzaklaştırılır.

Klorun su içinde çözünmesinden aşağıdaki denge reaksiyonlarında gösterilen bileşikler oluşur (Sjostrom 1993).



$$K_1 = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ (25}^\circ\text{C) } pK_1 = 3.4$$



$$K_2 = 2.9 \cdot 10^{-8} \text{ (25}^\circ\text{C) } pK_2 = 7.8$$

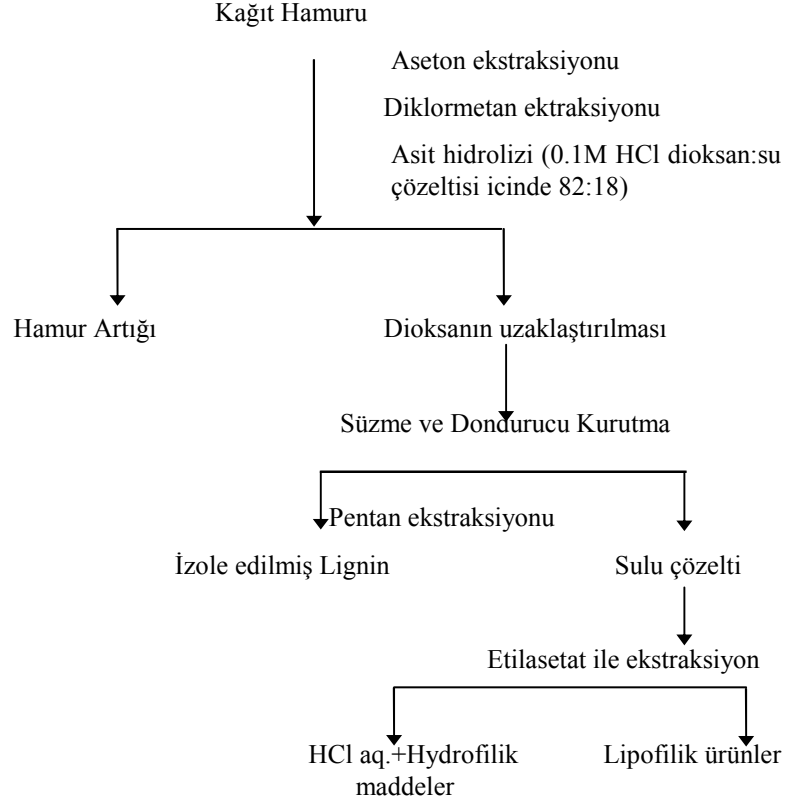
KRAFT HAMURUNDAN KALINTI LİGNİNİN İZOLE EDİLMESİ VE YAPISI

Yukarıdaki denge reaksiyonlarında da görüldüğü gibi ön ağartma işlemi sırasında klor ve hipokloröz asit molekülleri ligninle reaksiyona giren aktif bileşikler oluşturur. Klor yada klorun suyla reaksiyonundan oluşan aktif bileşikler elektrofilik bileşiklerdir ve eksi yük taşıyan moleküllerle reaksiyona girerler. Klor ligninle yan bağları ile elektrofilik reaksiyona girerek onların yerini alır, alkil-aril-eter bağlarını koparır ve lignin aromatik halkalarını ve yan bağları okside eder. Substitusyon reaksiyonlarında klor aromatik halkadaki 5 yada 6 pozisyonlarına saldırır. Klorun aromatik halkaya substitusyonu yan bağların ayrılmasına ve ligninin bölünmesine neden olur. Oksidasyon reaksiyonu eter bağlarına saldırarak bu bağları koparır ve metanol oluşmasına ve bölünmüş lignin moleküllerine neden olur. Oksidasyon reaksiyonu ayrıca ligninde karboksilik asit guruplarını oluşturur bu oluşum ligninin alkali ortamda daha kolay çözülmesini sağlar.

3. KALINTI LİGNİNİN KAĞIT HAMURUNDAN İZOLE EDİLMESİ

Kalıntı lignin kağıt hamurundan iki değişik yöntemle izole edilebilir. Her bir izole etme metodu diagram olarak aşağıda verilmiştir. Kalıntı lignin kağıt hamurundan asidoliz ile ayrılabilir. Şekil 3 bunu göstermektedir. Kağıt hamurunun önce ekstraktif maddelerden arındırılması gerekir. Bu yüzden önce ekstraksiyon işlemi yapılır. Ekstraksiyon işlemine takiben asit hidrolizi dioksan-su (82:18) çözeltisi içinde gerçekleştirilir. Asit hidroliz işlemi ligninin yapısında değişikliklere neden olabilir (Gellerstedt vd 1984).

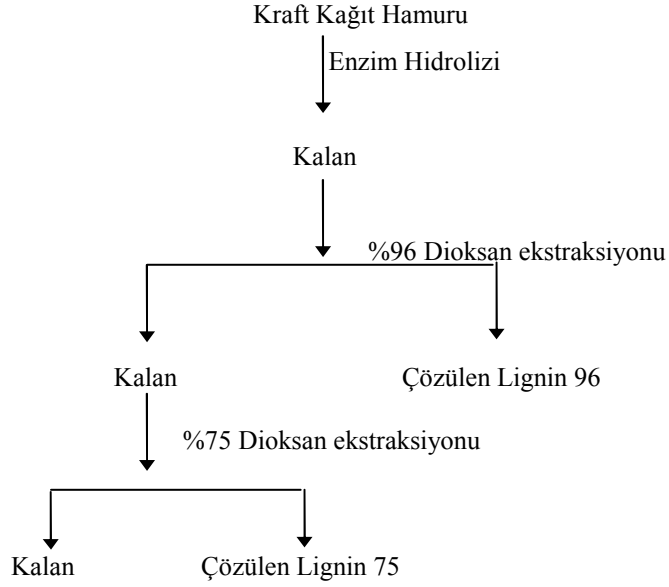
Şekil 3. Kraft Ligninin Kağıt Hamurundan İzole İşlemi.



Diğer bir metot, kalıntı lignin selluleyz enzimleri yardımıyla izole edilebilir. Enzim sayesinde karbonhidratlar kağıt hamurundan uzaklaştırılır. Şekil 4 bu işlemi göstermektedir.

KRAFT HAMURUNDAN KALINTI LİGNİNİN İZOLE EDİLMESİ VE YAPISI

Şekil 4. Kraft Kağıt Hamurundan Enzim Yardımı İle Kalıntı Lignin İzolasyonu.



3.1.Kalıntı Ligninin Kimyasal Yapısı

Elementel ve metoksil grup analizi, fonksiyonel grupların tanımlanması, spektral analiz ve bozunma reaksiyon sonucu kalıntı ligninin yapısının öğütülmüş odun lignini ile kraft lignini arasında olduğu anlaşılmıştır.

Elementel ve metoksil grup analizi sonucu elde edilen odun lignini ve residual ligninin molekül formülü Tablo 2 de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Elementel ve Metoksil Analizi İle Elde Edilen Odun Ve Kalıntı Ligninin Molekul Formulu (Froass vd. 1996).

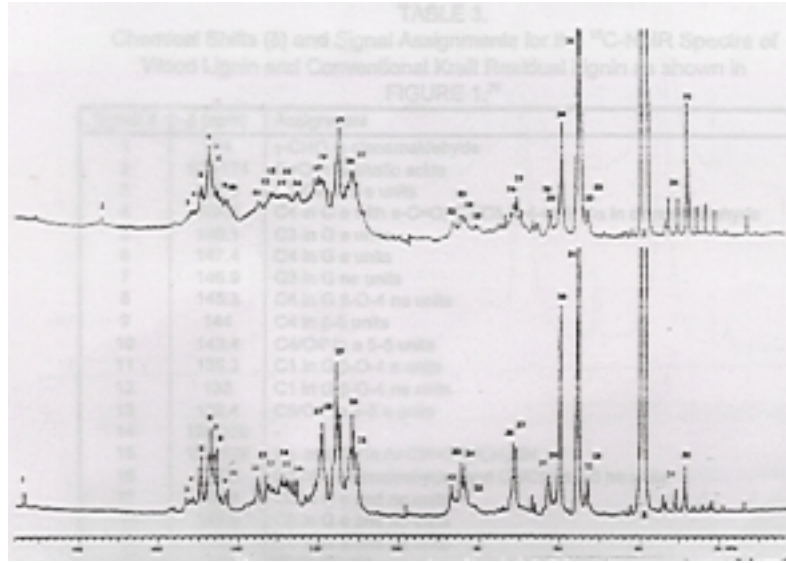
Lignin Örneği	% C	% H	% O	% S	% (OMe)	Molekul Formülü
Odun	59	6	31.0	--	13.0	$C_{100}H_{105.5}O_{33.7}(OMe)_{9.3}$
IEMCC ¹	61	5.9	32.2	0.9	12.4	$C_{100}H_{98.5}O_{34.5}S_{0.6}(OMe)_{8.5}$
Geleneksel	59.8	5.3	33.7	1.2	11.6	$C_{100}H_{90.2}O_{37.6}S_{0.8}(OMe)_{8.1}$
EMCC ²	61.9	5.6	31.2	1.3	12.0	$C_{100}H_{92.6}O_{32.8}S_{0.8}(OMe)_{8.1}$

¹ Modifiye edilmiş kesintili ve uzatılmış pisirme ² Modifiye edilmiş uzatılmış sürekli pisirme

3.2. Kalıntı Lignin Kalitatif ^{13}C -NMR Analizi

Lignin analizi için ^{13}C -NMR yararlı bir tekniktir. Şekil 3 odun ve kraft kalıntı lignin spektrumunu içermektedir ve buna ait kimyasal kaymaları Tablo 3 de verilmektedir (Froass 1996).

Bu iki lignine ait spektrumunun karşılaştırılması sonucu lignin yapısında pişirme sonucu belirli değişikliğin olduğu görülmektedir.



Sekil 5. Kalitatif ^{13}C -NMR Spectrum Odun Lignini (Alt) Ve Geleneksel Kraft Hamuru Kalıntı Lignin (üst). Sinyaller İçin Tablo 3e Bakınız.

Odun lignininde görülen en belirgin sinyal β -O-4 yapısı sonucu oluşmakta. Kalıntı ligninde de aynı yapı gözlenmekte ancak belirginliği azalmakta. Odun lignini 194 ppm de çok açık bir şekilde görülen sinyal sinamaldehit olduğunu belirtmekte. Bu sinyalin kalıntı ligninde kaybolduğu görülmektedir.

3.3. ^1H -NMR Analizi

Şekil 4 kalıntı lignin ve odun lignini ^1H -NMR spektrumunu göstermektedir. Kalıntı lignin en az düzeyde aromatik proton içermektedir. Buda kalıntı lignindeki aromatik halkaların substitue olduğu yada kondanse olmuş bir yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir. Aromatik proton farkı belkide reaksiyona giremeyecek olan aromatik yapının fazla oluşu yada pişirme işlemi sırasında kondenzasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi sonucu olabilir.

KRAFT HAMURUNDAN KALINTI LİGNİNİN İZOLE EDİLMESİ VE YAPISI

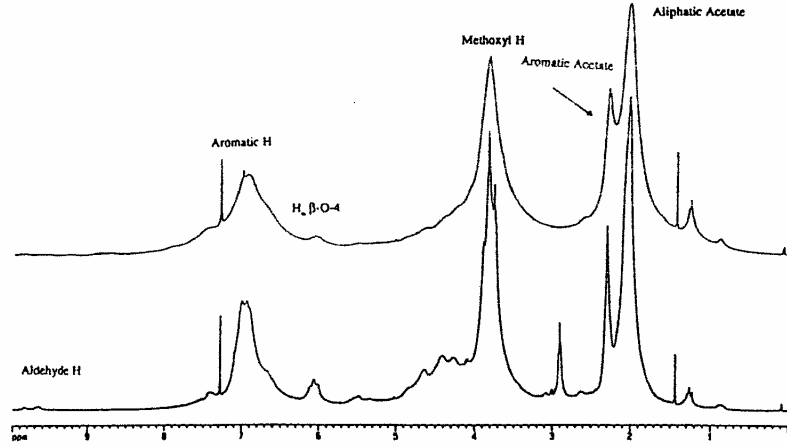
Kalıntı ligninin fenolik hidroksil içeriği fazla olup alifatik hidroksil içeriği ise odundaki ligninde az olduğu görülmüştür. Fenolik gurupların oluşmasının nedeni aril-eter bağlarının sonucu oluşmasıdır. Alifatik hidroksil guruplarının az oluşunun nedeni ise β -O-4 aril gliserol yapısındaki primer hidroksil guruplarının çözülmesidir.

Çizelge 3. Odun Lignini Ve Geleneksel Kraft Kalıntı Lignin ^{13}C -NMR Spekturumu Kimyasal Kaymaları

Sinyal #	δ (ppm)	İşaretlenmesi
1	194	γ -CHO cinnamaldehit
2	173-171	C=O alifatik asit
3	152.9	C3/C3' e 5-5 ünitesi
4	152.6	C4 G e -C=O 4-O-5 içinde C3/C5, C α cinnamaldehit
5	149.1	C3 G e ünitesi
6	147.4	C4 G e ünitesi
7	146.9	C3 G ne ünitesi
8	145.3	C4 G β -O-4 ne ünitesi
9	144	C4 β -5 ünitesi
10	143.4	C4/C4' e 5-5 ünitesi
11	135.3	C1 G β -O-4 e ünitesi
12	133	C1 G β -O-4 ne ünitesi
13	132.4	C5/C5' 5-5 e ünitesi
14	128-130	-
15	128-129	C α ve C β Ar-CH=CH=CH ₂ OH
16	126.3	C β sinamaldehit ve C5/C5' 5-5 ne ünitesi
17	120.3	C6 G e ve ne ünitesi
18	119.5	C6 G e ve ne ünitesi
19	115.2	C5 G e ve ne ünitesi
20	111.4	C2 G ünitesi
21	110.9	C2 G-G stilbene ünitesi
22	87.2	C α β -5 ünitesi
23	85.5	C β G β -O-4 threo formu
24	84.7	C β G β -O-4 erythro formu
25	82-80	C β ve C α β -O-4 / α -O-4 ünitesi
26	72.5	C α G β -O-4 erythroformu
27	71.4	C α G β -O-4 threo formu
28	63	C γ β -5/ β -O-4 α C=O ile
29	61.7	C γ sinnamil alkol ünitesinde
30	60.0	C γ G β -O-4
31	55.9-55.7	Aromatik metoksil grup
32	53.7	C β β - β ünitesinde
33	53.1	C β β -5 ünitesinde
34	40-15	CH3 ve CH2 doymuş alifatik yan bağ
35	29.7	CH2 diarilmetan yapısı

G:Guayasil e:eterlenmiş ne: eterlenmemiş

Kraft kağıt hamurundaki kalıntı ligninin odundaki ligninden daha az β -aril-ether yapısı içerdiği Gellerstedt ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Gellerstedt vd 1984, 1987, 1999). Substitue benzene halkalarının delignifikasyon prosesinin ilerlemesi ile arttığı ve aynı zamanda hidroksil guruplarının azaldığı gözlemlenmiş. Bunun sonucu olarak da ligninin çözünürlüğü azalmıştır.



Şekil 6. Proton NMR Spektrum Asetillenmiş Odun Lignini (Alt) Asetillenmiş Geleneksel Kraft Lignini(Üst).

Piştirme işleminin sonuna doğru bu yapının daha da azaldığı ve hatta uzatılmış piştirme işleminde tamamen kaybolmaya yüz tuttuğu gözlemlenmiş. Soda ile pişirmede ise piştirme sonunda β -aril-eter yapısının tamamen çözüldüğü ve belirgin miktarda kalıntı ligninin kağıt hamurunda kaldığı belirlenmiş. Bunun sonucu olarakda kalıntı lignin içindeki β -aril-eter yapısının olmayışı en son safhadaki delignifikasyon prosesini yavaşlatmaya neden olduğu sonucunu ortaya koymuştur (Gellerstedt 1984).

Bunlara ek olarak çözülen lignin ve kağıt hamurundaki ligninde stiril-aril-eter yapısı oluşmaktadır. Bu yapı başlangıç safhasındaki esas delignifikasyon prosesinde bulunmaktadır. Bu aşamada büyük miktarda β -aril-eter yapısı yüksek miktarda sodyum sülfür uygulanmasına rağmen (%30 sülfür) stiril-aril-eter yapısına dönüştüğü sanılmaktadır. Stiril-aril-eter yapısı soda kağıt hamuru hazırlama tekniğine özgü bir kimyasal olduğu için yüksek sulfidite uygulanmasına rağmen esas delignifikasyon anında reaksiyona girecek hidrojen sulfit miktarı az olduğu sanılmaktadır. Kraft kağıt hamuru hazırlama sırasında, stiril-aril-eter yapılarının oluşumu az görüldüğünden β -aril-eter bağlarının sulfidolitik

KRAFT HAMURUNDAN KALINTI LİGNİNİN İZOLE EDİLMESİ VE YAPISI

ayrışması esas reaksiyon mekanizmasını oluşturmaktadır. Soda pişirmelerde seçici bir reaksiyon olmaması nedeni ile belirli birkaç bağın kopması görülmektedir. Diğer bir deyişle aril-eter bağları direk reaksiyona girmekte ve ayrışmaktadır (Gellerstedt 1984).

Eğer toplam fenolik hidroksil guruplarının miktarını bir sıraya koymak gerekirse en fazla kraft lignin, kalıntı lignin ve en az da öğütülmüş odun lignininde görülmektedir (Yamasaki et al. 1981).

Kraft pişirme sırasında kalıntı lignin birim ağırlığına oranla fenolik hidroksil gurup miktarı artmaktadır. Buna rağmen, bütün pişirme sırasında ise fenolik hidroksil gurup miktarı çözülen lignin içindeki hidroksil guruplarından daha azdır. Soda pişirmelerde ise kalıntı lignin belirgin bir şekilde aynı derecede pişirilen kraft hamurundan daha az miktarda fenolik hidroksil gurup içerir. Lignin içindeki toplam hidroksil gurup miktarı Tablo 4 te verilmiştir.

Tablo 4 ten kolaylıkla üç değişik lignin arasındaki benzerlik ve farklılıklar görülebilir. Kalıntı lignin fenolik hidroksil miktarı öğütülmüş odun lignininden yaklaşık olarak iki kat daha fazla olduğu ve kraft ligninindeki fenolik hidroksil guruplarının yaklaşık yarısı kadar olduğu anlaşılabılır. Kalıntı lignin degradasyon reaksiyonuna girebilir fakat degradasyona uğrayan miktar kraft lignin kadar olmayacaktır.

Çizelge 4. Lignin Örneklerindeki Hidroksil Gurupları

	MWL	DL-96-2	DL-96-1	Kraft
Asidik-OH	24	45	43	73
Karboksilik Asit	8	7	7	12
Fenolik OH	16	38	36	61
Toplam OH	130	130	130	126
Alkolik OH	114	92	94	65

Ligninin pişirme çözeltisi içinde çözülebilir olması için gerekli olan şart fenolik hidroksil guruplarının bulunmasıdır. Kraft pişirme maksimum pişirme sıcaklığına ulaştığı zaman fenolik hidroksil gurup miktarında çok az bir düşme olduğu Gellerstedt ve arkadaşları tarafından görülmüştür. Bu görülen azalma fenil propan β -aril-eter ünitelerinin ayrışmasının azalması ile açıklanabilir. Bu ayrışmanın azalmasının nedeni ise azalan sulfidite miktarı olabilir. Pişirmenin sonuna doğru fenolik hidroksil guruplarının miktarında bir değişme olmadığı

anlaşılmıştır (Gellerstedt1984). Pişirme süresince yeni fenolik hidroksil guruplarının oluşmasının azalması iki nedene bağlanabilir. Bunlardan ilki hidroksil iyonlarının konsantrasyonunun azalması ikincisi ise kalıntı lignin içindeki fenil propan β -aril-eter ünitelerinin azalması. Kraft hamuru (Kappa Numarası: 31.4) kalıntı ligninde 100 fenil propan ünitesi içinde 27 hidroksil gurup bulunduğu saptanmış. Pişirme çözeltisi içinde ligninin çözülmesi için yeni fenolik hidroksil guruplarının oluşması gerekmektedir. Buda aril-eter bağlarının kopması ile oluşmaktadır. Soda ile pişirmede reaksiyon daha az seçici bir şekilde devam ettiği için aril-eter bağlarının kopması verimli bir şekilde gerçekleşmemektedir buda soda hamurunda daha az miktarda fenolik hidroksil guruplarının bulunmasına yol açmaktadır.

Esas delignifikasyon sırasında sülfür miktarı ligninin çözünebilirliği üzerinde önemli rol oynamaktadır. Kağıt hamurunda kalan kalıntı ligninini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sırada yüksek sülfür oranı daha fazla ligninin hamurdan uzaklaşmasını sağlamaktadır.

Pişirme sıcaklığı en yüksek noktasına ulaştığında enol-eter formasyonu en yüksek orana ulaşır. Bu noktada lignin ile reaksiyona girecek hidrosulfur iyonu oranı düşer. Ligninin kimyasal yapısında değişimler oluşur, bu kağıt hamurunda kalan kalıntı lignin miktarını etkiler. Çözülen lignin ile kalıntı lignindeki β -aril-eter yapısındaki miktar farkı ise ligninin suda çözülebilmesi için gerekli olan β -aril-eter miktarını göstermektedir.

3.4. Molekül Ağırlığı ve Dağılımı

Kalıntı lignin ile kraft ligninin molekül ağırlık dağılımı gel permeation kromatografi ile 3 değişik sistem kullanılarak elde edilmiştir (Yamasaki vd 1981): LH 60 ile 0.1 N LiCl dimetilformamide içinde, G100 ile dimetilsulfoksit ve stiragel ile tetrahidrofuran kullanılmış. Her bir sistem kalıntı ligninin kraft ve öğütülmüş lignininden daha büyük molekül ağırlığı olduğunu göstermiştir (Tablo 5). Fakat tüm bu kalıntı lignin fraksiyonlarının 0.1 N NaOH çözeltisi içinde ve diğer çözeltilerde tamamen çözüldüğü bilinmelidir. Ancak bu ligninlerin delignifikasyon prosesinde çözülmemesi onların büyük molekül ağırlığına bağlanmamalıdır.

Çizelge 5. Lignin Mn ve Mw Molekul Ağırlıkları.

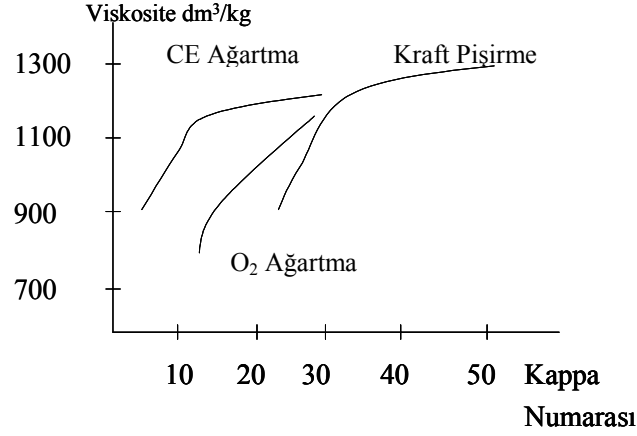
	MWL	DL96-2	DL96-1	Kraft
Mn	3500	4100	2700	1400
Mw	11000	18000	10000	4200
Mw/Mn	3.1	4.3	3.9	3.0

Bu sonuçlardan kalıntı ligninin tek büyük molekül ağırlığının kraft pişirmesinde çözülmesine engel olmadığı anlaşılmaktadır. Buna ek olarak çözilemeyen lignin fraksiyonlarının oluşması ve lignin karbohidrat bağlarının var olması yada pişirme işlemi sırasında oluşması çözülmesine engel olabilir (Hortling vd. 1990).

3.5. Lignin Karbohidrat Bağları

Orijinal odun lignini ile karşılaştırıldığında, çözülen lignin ve kalıntı lignin büyük miktarda serbest fenolik guruplar, azalmış miktarda β -aril eter bağları ve artmış bir şekilde C-C bağları içermektedir. Bu kimyasal yapıdaki değişme kalıntı ligninin pişirme çözeltileri ile reaksiyona girmesini önlemektedir. Oluşan lignin karbohidrat bağlarında ayrıca ligninin çözülmesini engellemektedir.

Kraft pişirme sırasında ligninin uzaklaştırılması ve karbohidratların degrede olması kappa numarasının 30 a ulaştığında değiştiği görülmüştür (Şekil 7) (Gellerstedt 1992). Bu noktada büyük miktardaki hidrolize edilebilir fenil propan üniteleri arasındaki eter bağları koparılmıştır. Daha ileri düzeyde ligninin parçalanması ve çözülmesi ise zorlaşmaktadır.



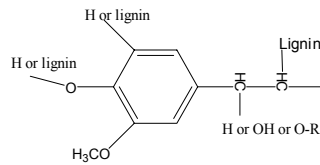
Sekil 7. Pişirme Ve Ağartma İşlemi Sırasında Ligninin Seçici Bir Şekilde Kimyasal İle Reaksiyona Girmesi Belirtilen Kappa Numarasında Kağıt Hamurunun Viskositesi İle Gösterilebilir.

Pişirmenin ilk aşamalarında glukoz karbohidratların büyük miktarını oluşturur. Fakat buna karşılık pişirmenin son aşamalarında ise (kappa numarası $< \sim 40$) esas çözülen karbohidrat ise genellikle ksilozdur. Değişen oranlarda ise galaktoz ve arabinoz görülmektedir. Pişirmenin sonuna doğru ligninin çözünabilirliğinin azalmasıda lignin ile polisakkaritlerin arasındaki alkaliye karşı dayanıklı bağların bulunmasına dayandırılabilir. Soda pişirmesindeki ligninde belirgin miktardaki karbohidrat özellikle bunun içindeki ksilozun fazla miktarda olması reaksiyonun seçiciliğine bağlanabilir (Gellerstedt 1984). Hortling ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise kalıntı lignin içindeki glukoz miktarı yüksek ve arabinoz ve galaktoz miktarları odundaki lignine oranla daha düşük bulunmuştur (Hortling vd 1990). Ksiloz içeriği ise odundaki ile yakın, glukoz miktarında ise bir artma gözlenmiştir. Bu sonuçlarda lignin ile ksiloz arasında bulunan kimyasal ve/veya fiziksel bağların pişirme sırasında herhangi bir değişikliğe uğramadığı fakat arabinoz ve galaktozda pişirme sırasında bağların odundaki miktarına oranla azaldığı belirlenmiştir. Glukoz miktarının kalıntı lignin içinde yüksek olması kimyasal yada fiziksel bir bağın bulunmasını önermektedir. Metillenmiş galaktoz ve arabinoz türevleri ligninle ilişkide olduğu Minor tarafından belirlenmiştir (Minor 1986). Kalıntıların metillenmesi sonucu yapılan analizlerde heksanların C-6 pozisyonları ile ksilanın C-3 pozisyonları arasında lignin ile bağlı olduğu sonucunu desteklemektedir. Isogai ve arkadaşlarının yaptığı çalışma

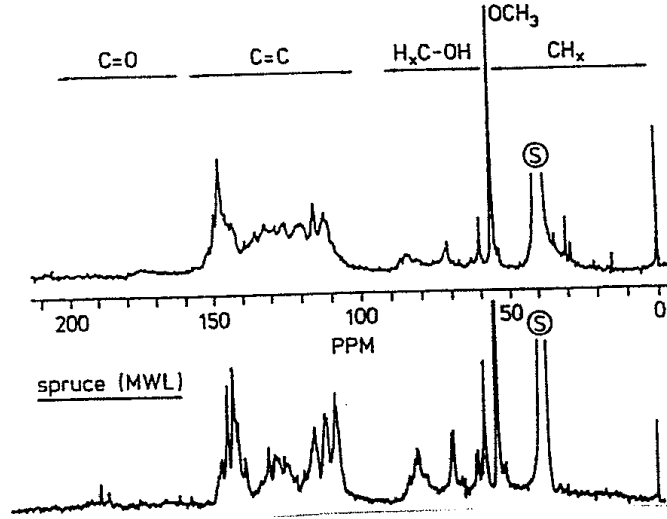
KRAFT HAMURUNDAN KALINTI LİGNİNİN İZOLE EDİLMESİ VE YAPISI

sonuçlarında lignin ve polisakkaritlerin birbirine bağlı olduğunu desteklemektedir (Isogai vd. 1987). Molekül ağırlıklarına göre permetillenmiş örnekleri gel permeation kromatografi ile üç fraksiyona ayrılmış. Bu üç fraksiyon içindeki lignin içerikleri ve polisakkarit kompozisyonları ağırtılmamış kraft hamurundaki kalıntı lignin içinde alkaliye karşı dayanıklı seluloz ve hemiselulozlara bağlı bazı bağların bulunduğu ve selulozla bağlı olanların ise ligninin daha ileri reaksiyona girmesini engellediği ve delignifikasyon prosesini zorlaştırdığını işaret etmektedir. Bu üç fraksiyon içindeki yüksek molekül ağırlıklı hemiselulozların ise büyük bir olasılıkla kimyasal bir bağ ile direk yada indirek bir şekilde seluloza bağlı olduğu tahmin edilmektedir.

Modifiye edilen kraft pişirme işleminde değişik kimyasal konsantrasyon profili kullanılması düşük miktarda kalıntı eter bağlarının bulunduğunu göstermektedir. Buda modifiye kraft pişirmesinden düşük kappa numarasının elde edilmesine neden olmaktadır. Çözünen ligninin toplam ligninin % 94-96 sını oluşturan kısmı linear bir molekül olduğu belirlenmiş, buna karşılık kalıntı ligninin yüksek derecede dallanma gösterdiği anlaşılmıştır (Gellerstedt, Lindfors 1984, Gellerstedt, Gustaffson 1987). Buna ek olarak kalıntı lignin alkaliye karşı dirençli bağ içermektedir. Buda lignini reaktivitesini azaltmaktadır. Kalıntı lignin içinde bulunan belirli üniteler Şekil 8 da ve ipuçları Şekil 9 da gösterilmiştir.



Şekil 8. Kalıntı Lignin Monomerik Ünitesinin Substitusyon Paterni



Şekil 9. Çam Kraft Hamurundan İzole Edilen Lignin ^{13}C -NMR Spectrası (üst) ve Ladin Öğütülmüş Odun Lignini (alt).

Şekil 9 ^{13}C -NMR spectrum ladin doğal lignini ile kraft hamurundan izole edilmiş kalıntı ligninini göstermektedir.

4. SONUÇ

Kalıntı ligninin kağıt hamurundan izole edilmesi onun yapısı hakkında bilgi elde edilmesinde en önemli aşamadır. İzole edilme işlemi sırasında ligninin kimyasal yapısı değişmemelidir. İzole işlemi kompleks yapan diğer bir neden ise liflerin yapısıdır. Elde edilen lifler yapraklı yada iğne yapraklı ağaçlar, yaz odunu bahar odunu yada reaksiyon odunu olabilir. Hammaddenin elde edildiği kaynak lignin yapısında farklılıklar gösterebilir. Bu yüzden elde edilen bilgiler karşılaştırıldığında kalıntı lignin hakkında değişik sonuçlar ortaya çıkabilir. Ancak elde edilen her verinin lignin hakkında önemli bilgiler ortaya koyacağı unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

- Axegard P. Wiken J. 1983. Delignification Studies- Factors Affecting the Amount of Residual Lignin. Svensk Papperstidning 82 no:15, R115.
- Froass P.M., Jiang J., Ragauskas A.J. Chemical structure of residual lignin from kraft pulp. J.Wood Chem. Technol. 16(4) (1996) 347-365.
- Gellerstedt G., and Lindfors E.L., Lapierre C., Monties B., 1984. Structural Changes in Lignin during Kraft Cooking. Part 2. Characterization by Acidolysis. Svensk Papperstidning no:9, R61-R67.
- Gellerstedt G., and Lindfors E.L., svensk papperstidning no:15, R116, 1984.
- Gellerstedt G., and Lindfors E.L., 1984. Structural Changes in Lignin during Kraft Pulping. Holzforschung 38, 151-158.
- Gellerstedt G., Gustaffson K. 1987. Structural Changes in Lignin during Kraft Cooking Part 5. Analysis of Dissolved Lignin by Oxidative Degredation. J.Wood Chem. Technol. 7(1) 65-80.
- Gellerstedt G., Lindfors E.L., 1987. On the Formation of Enol Ether Structures in Lignin during Kraft Cooking. Nordic Pulp and Paper Research J.no:2, 71-75.
- Hortling B., Ranua M., Sundquist J., 1990. Investigation of the Residual Lignin in Chemical Pulps. Part 1. Enzymatic Hydrolysis of the Pulps and Fractionation of the Products. Nordic Pulp and Paper Research J.no:1, 33-37.
- Higuchi, T.; “ The Discovery of Lignin”, in Plant Biology, Vol: II, Editors, S.D.Kung, S.F. Yang, World Scientific Pub., Singapore, 233, 1998.
- Isogai A., Ishizu A., Nakano J., 1987. Residual Lignin in Unbleached Kraft Pulp II. Analysis of Kraft Pulp by New Permethylation Method. J.Wood Chem. Technol. 7(4)) 463-484.
- Jiang J., Chang H.M., Bhattacharjee S.S., Kwoh D.L.W Characterization of Residual Lignins Isolated from Unbleached and Semibleached Softwood Kraft Pulps. J.Wood Chem. Technol. 7(1) 81-96.

Minor J.; 1986. Chemical Linkage of Polysaccharides to Residual Lignin in Loblolly Pine Kraft Pulps. J. Wood Chem. Technol. 6(2) 185-201.

Sjostrom E., 1993,Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Academic press, 126,180.

Yamasaki T., Hosoya S., Chen C.L., Gratzl J.S., Chang H.M., 1981, 1st International Sym. Wood Pulping Chemistry Symp. Stockholm, 2:34-42.